

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06157965
 PUBLICATION DATE : 07-06-94

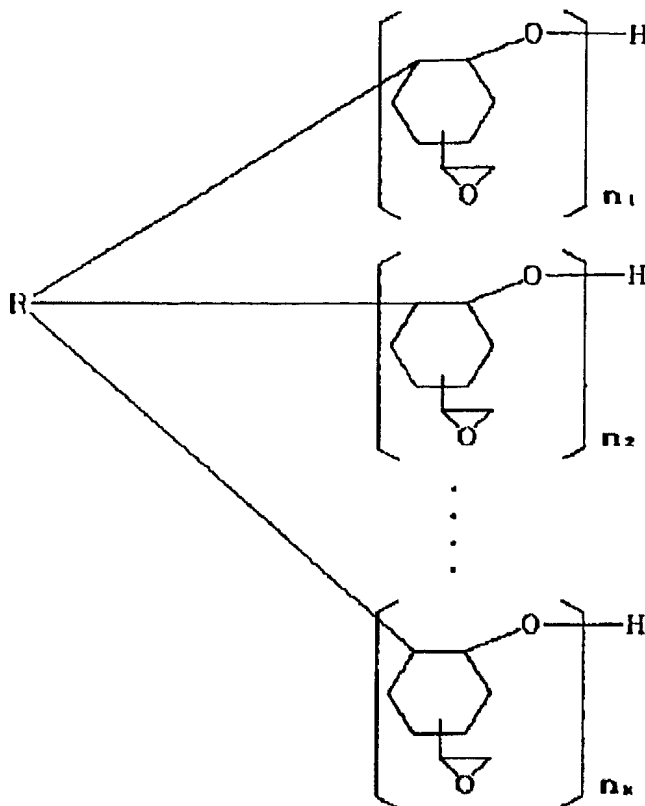
APPLICATION DATE : 20-11-92
 APPLICATION NUMBER : 04335040

APPLICANT : GOOU KAGAKU KOGYO KK;

INVENTOR : MIYAKE TOKUSEN;

INT.CL. : C09D 11/10 C08G 59/17 C08G 59/40
 H05K 3/00 H05K 3/28

TITLE : LIQUID RESIST INK COMPOSITION
 AND PRINTED CIRCUIT BOARD



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject composition containing a specific UV light- curable resin, excellent in resolution, solvent resistance, electric characteristics, etc., extremely good in heat resistance, capable of forming a good pattern even in a low UV light exposure, and capable of being developed with a dilute alkali aqueous solution.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a UV light-curable resin produced by reacting an (un)saturated polybasic acid anhydride (e.g. maleic anhydride) with the reactional product of a compound of the formula (R is the residue of an organic compound having $K \mid \mid X \mid \mid$ active hydrogen atoms; n_1-n_k are 0-50, their sum being 1-50) with an unsaturated monocarboxylic acid (preferably acrylic acid), (B) a photopolymerization initiator (e.g. benzoin), (C) a diluent (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate), and (D) a thermally curable epoxy compound (e.g. bisphenol A epoxy resin). The compound of the formula is produced e.g. by the ring-opening polymerization of 4-vinylcyclohexene-1-oxide in the presence of a triol such as glycerol, methanol, propanol, etc., as a polymerization initiator.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157965

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/10	P T R	7415-4 J		
C 0 8 G 59/17	N H G	8416-4 J		
59/40	N K H	8416-4 J		
H 0 5 K 3/00	F	6921-4 E		
3/28	D	7511-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-335040

(22)出願日 平成4年(1992)11月20日

(71)出願人 000166683

互応化学工業株式会社

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

(72)発明者 橋本 壯一

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 宮山 聡

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 三宅 得山

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 安藤 惇逸

(54)【発明の名称】 液状レジストインク組成物及びプリント回路基板

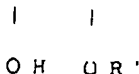
(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (1) 式の化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及び熱硬化性エポキシ化合物を含む、希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインク組成物。

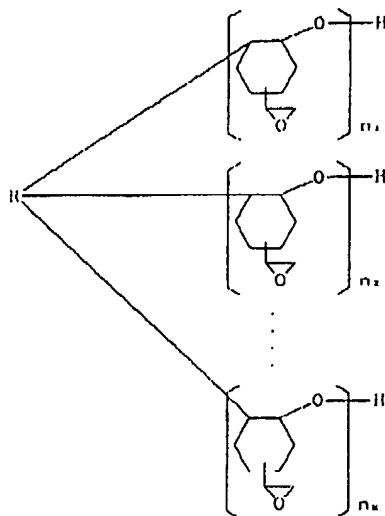
【効果】 解像性、耐溶剤性、耐メッキ性、耐電蝕性等の電気特性、可撓性及び基材密着性に優れ、特に耐熱性が極めて良好で低露光量でも良好なパターン形成することを可能とする。〔Rはk個の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1, n_2, \dots, n_k は0又は1～50の整数で、和が1～50である。〕



は、一部、 $-CH=CH_2$ 、 $-CH-CH$



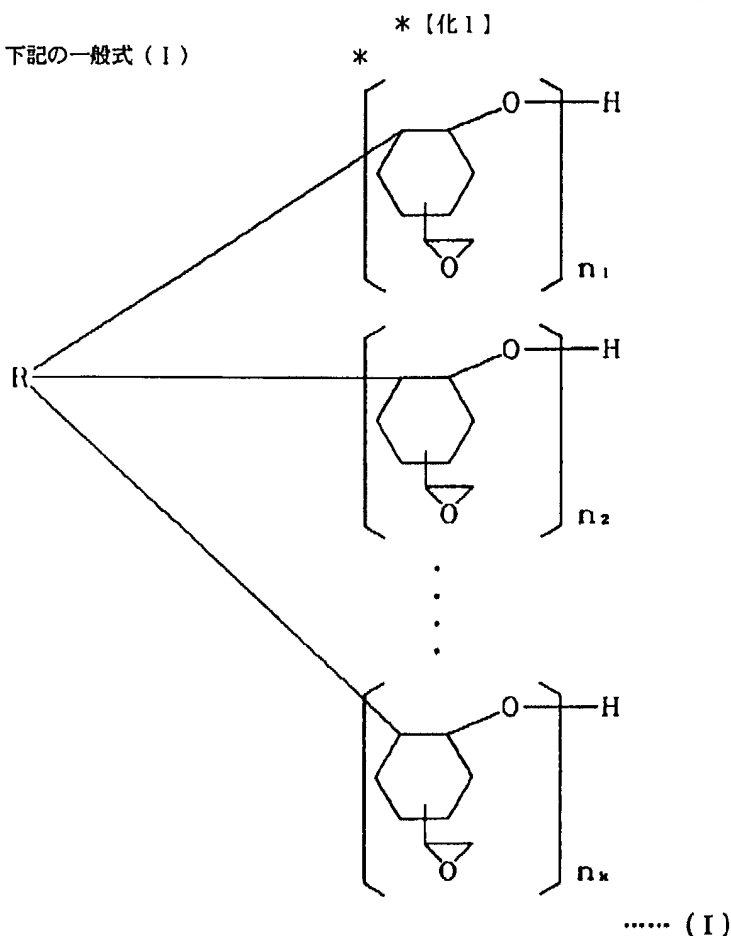
(R' は水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基)に置換可。〕



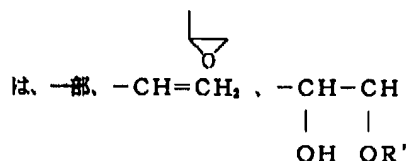
..... (1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. 下記の一般式(I)



〔但し、式中、Rはk個の活性水素を有する有機化合物
残基、 n_1 、 n_2 、 \dots 、 n_k は0又は1～50の整数で、
その和が1～50である。また、式中の下記官能基
【化2】



〔但し、R'は水素原子、アルキル基、アルキルカルボ
ニル基又はアリールカルボニル基を示す〕に置き換えて
もよい。〕で表される化合物と不飽和モノカルボン酸と
の反応物に飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応さ
せて得られる紫外線硬化性樹脂、

B. 光重合開始剤、

C. 希釈剤及び

D. 熱硬化性エポキシ化合物

を含有してなる、希アルカリ水溶液で現像可能な液状レ
ジストインク組成物。

【請求項2】 成分Aとして、一般式(I)で表される
化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に、イソシア

30 ネット基を分子中に少なくとも2個有する化合物及び飽
和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる
紫外線硬化性樹脂を用いる、請求項1記載の液状レジス
トインク組成物。

【請求項3】 成分Cが、高分子量アクリレートモノマ
ーとしてエポキシアクリレートを含んでなる、請求項1
又は請求項2記載の液状レジストインク組成物。

【請求項4】 エポキシアクリレートが、イソシアネー
ト基を分子中に少なくとも2個有する化合物又は多塩基
酸無水物で一部架橋された、請求項3記載の液状レジス
トインク組成物。

【請求項5】 請求項1又は請求項2記載の液状レジス
トインク組成物を用いて製造されたプリント回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線基板の製
造に適した、希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジス
トインク組成物及びそれを用いたプリント回路基板に関
する。

【0002】

【従来の技術】従来より、民生用及び産業用の各種プリ

ント配線基板のレジストパターン形成法には、スクリーン印刷法が多く用いられている。しかし、近年、印刷配線基板の配線密度が高まると共にパターン形成にも厳密な寸法精度が要求されるようになってきたため、解像度が低く、印刷時のインクののじみ及び線間へのインクの埋り不良が発生しやすいスクリーン印刷法では最近の高密度化に対応しきれなくなっている。そこで、このような問題を解決するために、ドライフィルムや液状の現像可能なレジストインクが開発され、その中でも特に希アルカリ水溶液で現像可能なものが注目されている。

【0003】このような液状レジストインク組成物として、特公昭56-40329号及び特公昭57-45785号公報に、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させると共に多塩基酸無水物を付加してなる反応生成物を必須成分とする組成物が示されている（以下「酸無水物付加型エポキシアクリレート」という）。また、特開昭61-243869号公報に、ノボラック型エポキシ樹脂から誘導された酸無水物付加型エポキシアクリレート、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなる熱硬化性成分を含有する弱アルカリ現像型の液状レ*20

*ジストインク用感光性樹脂組成物が開示されている。

【0004】しかし、上記液状レジストインク組成物で使用される酸無水物付加型エポキシアクリレートは、芳香族性を有しており加熱着色し易いため耐熱性及び耐光性が不充分であり、さらにその分子量も充分高いものが得られていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、解像性、耐溶剤性が良好で、耐メッキ性、耐電蝕性等の電気特性、可撓性及び基材密着性等に優れ、特に耐熱性が極めて良好で且つ低光量での露光でも良好なパターン形成することのできる、希アルカリ現像可能な液状レジストインク用感光性樹脂組成物及びそれを用いたプリント回路基板を提供することにある。

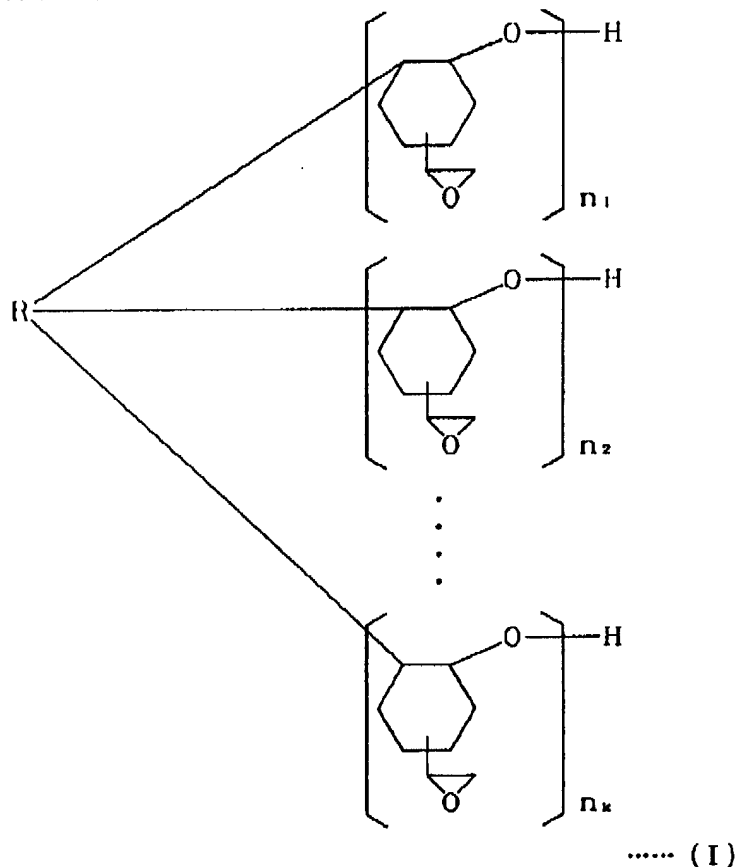
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る、希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインク組成物は、

A. 下記的一般式(1)

【0007】

【化3】



【0008】〔但し、式中、Rはk個の活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 、 \dots 、 n_k は0又は1～50の整数で、その和が1～50である。また、式中の下

記官能基

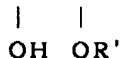
【0009】

【化4】

5



【0010】

は、一部、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}-\text{CH}$ 

【0011】(但し、 R' は水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基を示す)に置き換えてもよい。)で表される化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂、

【0012】B. 光重合開始剤、

C. 希釈剤及び

D. 熱硬化性エポキシ化合物

を含有してなることを特徴とするものである。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

(A. 紫外線硬化性樹脂について)紫外線硬化性樹脂は、既述のように、一般式(1)で表される化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるが、前記反応物に、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物と共にイソホロンジイソシアネート等のイソシアネート基を分子中に少なくとも2個有するイソシアネート化合物を併せて反応させてもよい。

【0014】本発明に使用される一般式(1)で表される脂環式エポキシ化合物は、公知の方法によって合成することができる。例えば、一般式(1)において $k=3$ である化合物は、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオールを、また $k=1$ である化合物は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等をそれぞれ開始剤にして4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによって得られる。

【0015】本発明に係る液状レジストインク組成物の調製に際して、一般式(1)において $k \geq 2$ である化合物を用いた場合は特に高い被膜強度が得られ、また $k=1$ である化合物を用いた場合は特にプリント基板に対する密着性が良好となる。

【0016】不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び桂皮酸等を挙げることができるが、特にアクリル酸が好ましい。

【0017】また、イソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート及びポリメチレンポ

6

リフェニルポリイソシアネート等を挙げることができるが、特にイソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びキシリレンジイソシアネート等が好ましく、その中でも高温時の着色の問題が少ない点からイソホロンジイソシアネート及び水添キシリレンジイソシアネート等、芳香環を有さないものが最適である。

【0018】さらに、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の2塩基酸無水物、並びに無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノントラカルボン酸及びメチルシクロヘキセントラカルボン酸無水物等の3塩基酸以上の酸無水物を挙げることができる。

【0019】紫外線硬化性樹脂の製造方法を詳細に説明すると、例えば、一般式(1)で表される化合物をカルビトールアセテート、セロソルブアセテート及びメチルエチルケトン等の有機溶剤に溶解し、ハイドロキノン及びハイドロキノンモノメチルエーテル等の熱重合禁止剤、並びにベンジルジメチルアミン及びトリエチルアミン等の第3級アミン類、並びにトリメチルベンジルアンモニウムクロライド及びメチルトリエチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、或はさらにトリフェニルスチビン等の触媒を使用して、アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸をエポキシ基の1化学当量に対して好ましくは約0.7~1.3化学当量、特に好ましくは約0.9~1.1化学当量となる比で、常法により、好ましくは60~150℃、特に好ましくは80~120℃の反応温度で反応させて、エポキシアクリレートからなる第一の反応生成物を得る。続いて、この第一の反応生成物に酸無水物を、第一の反応生成物中の水酸基1化学当量に対して酸無水物0.99~0.10化学当量となる比で反応させる。このとき、酸無水物としては前記飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物より少なくとも1種を選択し、常法により、70~120℃の反応温度で加熱攪拌により反応させて、所要の紫外線硬化性樹脂を得る。

【0020】また、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物を紫外線硬化性樹脂の合成に使用する場合は、まず、前記第一の反応生成物を得た後、イソシアネート化合物を、前者の2級水酸基1化学当量に対して好ましくはイソシアネート基0.01~0.90化学当量、特に好ましくはイソシアネート基0.05~0.40化学当量となる比で、常法により、触媒としてジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物若しくはベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類を加えて又は加えずに先の反応で配合した触媒で、20~100℃

の反応温度で加熱攪拌により反応させて、第二の反応生成物を得る。なお、第一の反応生成物中の水酸基1化学当量に対するイソシアネート基の前記反応量が0.90化学当量より多い場合は希釈剤に対する紫外線硬化性樹脂の溶解性が不良となり易く、特に0.05~0.40化学当量の範囲で最良の使用特性が得られる。

【0021】続いて、前記第二の反応生成物に酸無水物を、先の第一の反応生成物中の水酸基1化学当量に対して酸無水物0.99~0.10化学当量となる比で反応させる。このとき酸無水物としては前記飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物の内より少なくとも1種選択し、常法により、好ましくは70~120℃で加熱攪拌により反応させて紫外線硬化性樹脂を得る。

【0022】紫外線硬化性樹脂は、上記のようにイソシアネート化合物で一部架橋した場合には、常温で粘着性のない固体とすることができるため、ブリキア後に優れた皮膚特性が得られると共にバターの接触露光が容易に可能になり、さらに紫外線硬化性樹脂の分子量が高くなるため低光量の露光においても良好なパターン形成を可能とするレジストインク組成物を得ることができる。

【0023】なお、紫外線硬化性樹脂は、前記の合成例に限らず、常法での種々の合成法によって合成可能であり、例えば一般式(1)で表される化合物にアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸を反応させてエポキシアクリレートとした後、先ず酸無水物を反応させ、その後イソシアネート化合物等を反応させて合成することもできる。

【0024】得られた紫外線硬化性樹脂の酸価は、30~160mg KOH/g程度であることが好ましい。その酸価が30より小さい場合はアルカリ現像液に対する溶解性が悪くなり、逆に160より大きい場合は硬化レジスト皮膚の耐薬品性等の特性を低下させる要因となる。

【0025】なお、前記紫外線硬化性樹脂には、公知の多塩基酸無水物を付加したエポキシアクリレート、及び水添型エポキシ化合物以外のエポキシ化合物から本発明に係る紫外線硬化性樹脂と同様の製法で誘導した紫外線硬化性樹脂を適宜併用することもできる。

【0026】〈B. 光重合開始剤について〉光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、並びにアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等のアセトフェノン類、並びに2-メチルアントラキノン及び2-アミ

ルアントラキノン等のアントラキノン類、並びに2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、並びにアセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等のケタール類、並びにベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類、並びにルシリンTPO(BASF社製 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)等を挙げることができ、これらは安息香酸系又は第三級アミン系等の公知の光重合促進剤と併用してもよい。これらの光重合開始剤は、紫外線硬化性樹脂100重量部に対して好ましくは0.1~30重量部、特に好ましくは1~25重量部配合される。

【0027】〈C. 希釈剤について〉希釈剤としては、光重合性モノマー及び/又は有機溶剤を使用することができる。前記光重合性モノマーとして、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート及びメラミンアクリレート、又は前記アクリレートに対応する各メタクリレート等の水溶性モノマー、並びにジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソボニルアクリレート、シクロペンタニル(モノ又はジ)アクリレート、シクロペンテニル(モノ又はジ)アクリレート、又は前記アクリレートに対応する各メタクリレート類及び多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ、ジ、トリ又はそれ以上のポリエステル等の非水溶性モノマー、並びにポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、フェノールノボラック型エポキシアクリレート及びクレゾールノボラック型エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート(これらのエポキシアクリレートはイソシアネート基を分子中に少なくとも2個有する化合物若しくは多塩基酸無水物等で一部架橋されていてもよい)、ポリエステル

ルアクリレート、ウレタンアクリレート等の高分子量アクリレートモノマー等を挙げることができる。前記水溶性モノマー、非水溶性モノマー及び高分子アクリレートモノマー等は各々単独で或いは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

【0028】また、前記有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類、並びにトルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、並びにセロソルブ及びブチルセロソルブ等のセロソルブ類、並びにカルピトール及びブチルカルピトール等のカルピトール類、並びに酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート及びブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル等を挙げることができる。

【0029】前記水溶性モノマー、非水溶性モノマー及び高分子量アクリレートモノマー等の光重合性モノマーは、紫外線硬化性樹脂を希釈し、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重合性を与える。水溶性モノマーを単独で或は非水溶性モノマーや高分子量アクリレートモノマー等と組み合わせて使用の場合は、水溶性モノマーの配合比率が多くなるとアルカリ水溶液への溶解性が向上するが、これを多用すると完全硬化したレジスト皮膜の耐水性が低下するので、このレジスト皮膜がアルカリ水溶液に難溶とならない程度に、好ましくは紫外線硬化性樹脂に対して100重量%以下の範囲で配合すればよい。また、前記有機溶剤は、紫外線硬化性樹脂を溶解、希釈し、液状として塗布可能にすると共に乾燥により造膜させる。

【0030】前記希釈剤は、塗布方法にもよるが、単独で又は2種以上の混合物として、液状レジストインク組成物全量に対して10～95重量%の範囲で配合することが好ましい。

【0031】〈D、熱硬化性エポキシ化合物について〉上記熱硬化性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂又は脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、「YX-4000」（油化シェルエポキシ社製エポキシ樹

脂）等、一分子中に2個以上のエポキシ基を有するものを挙げることができる。これらは、前記紫外線硬化性樹脂100重量部に対して、好ましくは10～150重量部、特に好ましくは30～100重量部配合される。

【0032】以上の各成分A～Dを配合してなる液状レジストインク組成物には、必要に応じて、イミダゾール誘導体、ポリアミン類、グアナミン類、3級アミン類、4級アンモニウム塩類、ポリフェノール類及び多塩基酸無水物等のエポキシ樹脂硬化剤及び硬化促進剤類、並びに硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレイ及び炭酸カルシウム等の充填剤、並びにフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン及びカーボンブラック等の着色用顔料、並びに消泡剤、密着性付与剤又はレベリング剤、分散安定剤等の各種添加剤、或はハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ターシャリブチルカテコール及びフェノチアジン等の重合禁止剤等を加えてもよい。

【0033】本発明に係る液状レジストインク組成物は、各配合成分及び添加剤等を例えば三本ロール、ボールミル、サンドミル等で混練することによって調製される。また、その使用方法として、例えば、プリント配線基板にスプレー、ロールコーター又はスクリーン印刷等により前記組成物を塗布した後、溶剤を揮発させるために70～90℃でブリキアを行ない、その後、パターンを描いたマスクを乾燥したインク表面に接触させ又は接触させずに当てがい、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等を用いて紫外線を照射し現像することによりパターンを形成し、後加熱して目的とするレジスト皮膜を形成することができる。また、この組成物は、ソルダーレジストとしてのみならず、熱による後硬化を加えないことによりエッチングレジストとしても使用することができる。

【0034】

【実施例】以下に、合成例、参考例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、全て重量基準である。

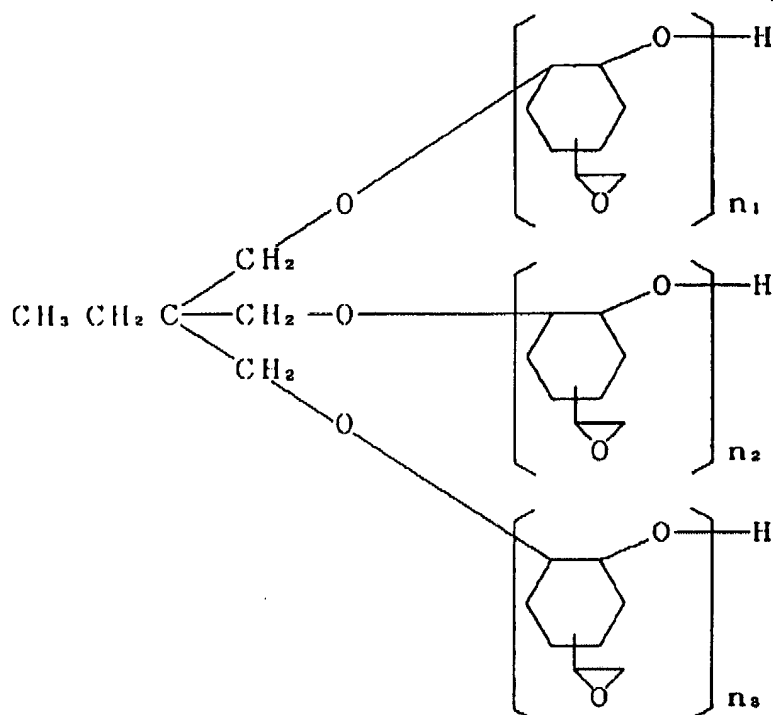
【0035】〔合成例1〕下記的一般式(II)

【0036】

【化5】

11

12



..... (II)

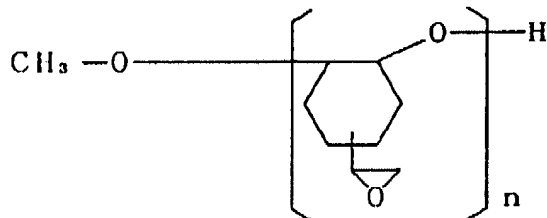
【0037】(但し、式中、 n_1 、 n_2 、 n_3 は1~10の整数であり、その和が10~20である。)で表されるEHPE-3150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量185)185部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ハイドロキノ0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90~100℃で24時間反応させた。この反応液を冷却後、カルビトール*

*ルアセテート65部、スワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)53部及びテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に攪拌下に約3時間反応させ、紫外線硬化性樹脂(A-1)を得た。

【0038】〔合成例2〕下記の一般式(III)

【0039】

【化6】



..... (III)

【0040】(但し、式中、 n は10~20の整数である。)で表されるEHPE-1150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量172)172部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ハイドロキノ0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90~100℃で24時間反応させた。この反応液を冷却後、カルビトールアセテート60部、スワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)53部及びテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に攪拌下に約3時間反応させ、紫外線硬化性樹脂

40 (A-2)を得た。

【0041】〔合成例3〕合成例1で用いたEHPE-3150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量185)185部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ハイドロキノ0.1部及びベンジルジメチルアミン1.4部を加え、90~100℃で24時間、常法により反応させた。この反応液を冷却した後、カルビトールアセテート60部、スワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)63部、2,4-トリレンジイソシアネート5部及びジブチルスズジラウレート0.1部を加え、

50

50℃で4時間攪拌下に反応させた。さらに、この反応生成物にテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に約3時間攪拌下に反応させ、紫外線硬化性樹脂(A-3)を得た。

【0042】〔合成例4〕EHPE-3150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量185)の代わりに、合成例2で用いたEHPE-1150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量172)172部を用い、スワゾール1500の配合量を56部に変更した以外は、合成例3と同様に操作することにより紫外線硬化性樹脂(A-4)を得た。

【0043】〔合成例5〕2,4-トリレンジイソシアネート5部の代わりに、イソホロンジイソシアネート7部を用い、スワゾール1500の配合量を64部に変更した以外は、合成例3と同様に操作することにより紫外線硬化性樹脂(A-5)を得た。

【0044】〔合成例6〕合成例1で用いたEHPE-3150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量185)90、5部及び合成例2で用いたEHPE-1150(ダイセル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量172)86部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0、1部及びベンジルジメチルアミン0、7部を加え、常法により90~100℃で24時間反応させた。この反応液を冷却後、カルビトールアセテート65部、スワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)50部及びテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に攪拌下に約3時間反応させ、紫外線硬化性樹脂(A-6)を得た。

【0045】〔合成例7〕エビクロンN-680(大日本インキ化学工業社製クレゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量214)214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0、1部及びベンジルジメチ

ルアミン0、7部を加え、常法により90~100℃で24時間反応させた。この反応液にスワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)94部を加え攪拌の後冷却し、エポキシアクリレート(B-1)を得た。

【0046】〔参考例1〕エビクロンN-673(大日本インキ化学工業社製クレゾールノボラック樹脂、エポキシ当量212)212部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0、1部及びベンジルジメチルアミン0、7部を加え、90~100℃で24時間、常法により反応させた。この反応液を冷却した後、カルビトールアセテート65部、スワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)70部及びテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に約3時間攪拌下に反応させ、紫外線硬化性樹脂(C-1)を得た。

【0047】〔参考例2〕エビコート154(油化シェルエポキシ社製ノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量178)178部をカルビトールアセテート63部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0、1部及びベンジルジメチルアミン0、7部を加え、90~100℃で24時間、常法により反応させた。この反応液を冷却した後、カルビトールアセテート25部、スワゾール1500(丸善石油化学社製芳香族系溶剤)88部及びテトラヒドロ無水フタル酸76部を加え、100℃に昇温すると共に約3時間攪拌下に反応させ、紫外線硬化性樹脂(C-2)を得た。

【0048】〔実施例1~7及び比較例1~2〕下記表1の配合成分を各組成で三段ロールによって混練し、各実施例及び比較例に係る希アルカリ現像型の液状レジストインク組成物を調製した。

【0049】

【表1】

配 合 成 分 (配合量の単位: 部)	実 施 例										比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	1	2
紫外線硬化性樹脂 (A-1)	40	40					20					
紫外線硬化性樹脂 (A-2)								40				
紫外線硬化性樹脂 (A-3)				40								
紫外線硬化性樹脂 (A-4)					40		20					
紫外線硬化性樹脂 (A-5)			40									
紫外線硬化性樹脂 (A-6)						40						
エポキシアクリレート (B-1)	5	10			10	5		5	5	5		5
紫外線硬化性樹脂 (C-1)									40			
紫外線硬化性樹脂 (C-2)										40		
TEPIC-S (日産化学社製エポキシ化合物)	8	5	5	5	8	8	5	8	5	8		
エピコート YX4000 (油化シエルエポキシ社製エポキシ化合物)		3	3	3			3		3			
イルガキュア-907 (チバガイギー社製光重合開始剤)	3	3	3	3	3	4	4	3	3	3		
カンタキュア-ITX (シエル化学社製光重合開始剤)	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	0.5	0.5	0.5		
FK412 (信越化学工業社製シリコン系消泡剤)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
硫酸バリウム	17	20.5	20.5	20.5	10		17	17	17	17		
シリカ (平均粒径 1 μ)	10		7	7	10	24	15	10	10	10		
スワゾール 1500 (丸善石油化学社製芳香族系溶剤)	7	7	10	10	7	8	7	7	7	7		
メラミン	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1		
フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	4	5	5	5	5	4	2	4	4	4		

【0050】〔試験結果〕上記実施例及び比較例に係る希アルカリ現像型の液状レジストインク組成物を、それぞれ銅箔35 μ のガラスエポキシ基材からなる銅張覆層板及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために90℃でプリキュアを20分行ない、膜厚20 μ の乾燥塗膜を得た。その後、パターンを描いたマスクを塗膜面に直接当てがい、300

mjの紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することによりパターンを形成し、さらに150℃で30分間加熱硬化を行い、テストピースを作成した。得られたテストピースに関する諸物性試験結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

試験項目	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
プリキュア後の被膜の表面性	○	○	○	○	○	○	○	○	△*1	×*2
現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
解像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	6 H	6 H	6 H	6 H	6 H	6 H	6 H	6 H	6 H	4 H
表面性・光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
耐金メッキ性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
耐電蝕性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
絶縁抵抗値 ($\times 10^{12} \Omega$)	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5	0.6	0.9

(註) △*1: 僅かにタックあり。
×*2: タックあり。

【0052】前記試験結果の評価方法は下記の通りである。

◎---極めて優れる。

○---優れる。

△---やや劣る。

×---劣る。

【0053】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る液状レジストインク組成物は、解像性、耐溶剤性が良好で、耐メッキ性、耐電蝕性等の電気特性、可撓性及び基材密着性に優れ、特に耐熱性が極めて良好で且つ低露光量でも良

40 好なパターン形成することを可能とする。また、特にイソシアネート化合物で一部架橋した紫外線硬化性樹脂を用いるものでは、プリキュア後に優れた皮膜特性が得られると共にパターンの接触露光が容易に可能になり、低光量の露光においても良好なパターン形成を可能とするレジストインク組成物を得ることができる。

【0054】従って、この液状レジストインク組成物は、ソルダーレジストインクやエッチングレジストインクとして特に民生用や産業用のプリント配線基板の製造に好適に使用することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.